

EP04109684



REC'D 11 JAN 2005

WIPO

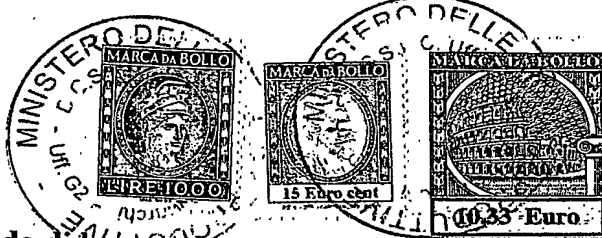
PCT

# Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:  
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2003 A 001704.

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

Inoltre Istanza di correzione depositata alla CCIAA di Milano con prot. n. MI-V-382  
Del 05.02.2004 (pag. 1).

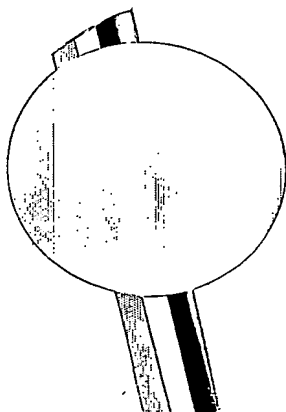
## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Roma li..... 25 NOV. 2004

IL FUNZIONARIO

*Paola Giuliano*  
Dr.ssa Paola Giuliano



**AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE**

**UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA**

**DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO**

**MODULO A**



**A. RICHIEDENTE (I)**

1) Denominazione **POLIMERI EUROPA S.p.A.**  
 Residenza **BRINDISI - Via E. Fermi, 4** codice **01768800748**  
 2) Denominazione \_\_\_\_\_  
 Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

**B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.**

cognome nome **BORDONARO Salvatore e ALTRI** cod. fiscale **07562850151**  
 denominazione studio di appartenenza **ENITECNOLOGIE - BREVETTI E LICENZE**  
 via **F. MARITANO** n. **26** città **S.DONATO MILANESE** cap **20097** (prov) **MI**

**C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA**

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

**D. TITOLO**

classe proposta (sez/cl/scl) **1008J** gruppo/sottogruppo **11/108**

**"USO DI DIALCHIL CARBONATI COME SOLVENTI PER IL POLISTIRENE ESPANSO"**

**ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:**

**E. INVENTORI DESIGNATI** cognome nome **NOTARI Marcello** SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_\_ N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_  
 1) **RIVETTI Franco** 3) \_\_\_\_\_  
 2) \_\_\_\_\_ 4) \_\_\_\_\_

**F. PRIORITÀ**

nazione o organizzazione tipo di priorità numero di domanda data di deposito allegato S/R  
 1) **NESSUNA** \_\_\_\_\_  
 2) \_\_\_\_\_

**G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI, denominazione**

**H. ANNOTAZIONI SPECIALI**

**DOCUMENTAZIONE ALLEGATA**

N. es.  
 Doc. 1) **1** **PROV** n. pag. **130** riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ....  
 Doc. 2) **10** **PROV** n. tav. **100** disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....  
 Doc. 3) **1** **RIS** ~~documentazione di riferimento procura generale~~ .....  
 Doc. 4) **1** **RIS** designazione inventore .....  
 Doc. 5) **10** **RIS** documenti di priorità con traduzione in italiano .....  
 Doc. 6) **10** **RIS** autorizzazione o atto di cessione .....  
 Doc. 7) **10** nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale Euro **291,80.- (DUECENTONOVANTUNO/80.-)**

COMPILATO IL **03/09/2003**

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) **IL MANDATARIO**

CONTINUA SI/NO **NO**

**Ing. Salvatore BORDONARO**

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI**

SCIOGLIMENTO RISERVE	
Data	N° Protocollo
____/____/____	____/____/____
____/____/____	____/____/____
____/____/____	____/____/____

SCIOGLIMENTO RISERVE	
Data	N° Protocollo
____/____/____	____/____/____
____/____/____	____/____/____
____/____/____	____/____/____
confronta singole priorità	
____/____/____	____/____/____

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI **MILANO**

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA **MI2003A 001704**

Reg. A.

L'anno **DUEMILATRE**

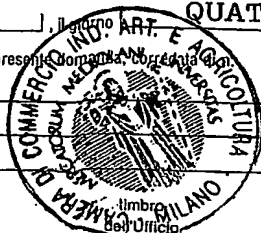
**QUATTRO**

del mese di **SETTEMBRE**  
 (I) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata da \_\_\_\_\_  
 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

M. CORTONIERI ROGANTE



RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

PROSPETTO A

NUMERO DOMANDA

M/2003A001704

REG A

DATA DI DEPOSITO

04/09/2003

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

11/11/1111

D. TITOLO

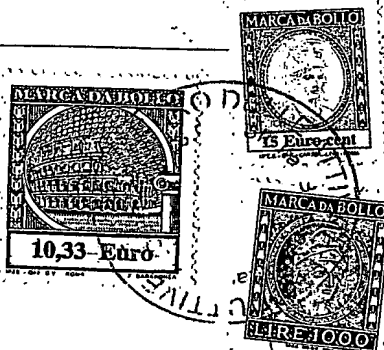
"USO DI DIALCHIL CARBONATI COME SOLVENTI PER IL POLISTIRENE ESPANSO"

L. RIASSUNTO

L'invenzione si riferisce all'uso dei dialchil carbonati come solventi per il polistirene espanso, e ad un nuovo procedimento per il riciclo del polistirene espanso. Tale procedimento comprende la riduzione di volume del polistirene espanso per dissoluzione con un dialchil carbonato o una miscela di dialchil carbonati, la rimozione dei componenti insolubili per filtrazione, la precipitazione selettiva del polistirene con un non solvente o una miscela di non solventi, la separazione, l'essiccamento e l'estrusione del polistirene precipitato.

Questo procedimento permette il recupero del polistirene puro senza alterazione delle sue proprietà.

M. DISEGNO



113

USO DI DIALCHIL CARBONATI COME SOLVENTI PER IL  
POLISTIRENE ESPANSO.

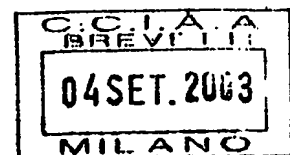
POLIMERI EUROPA S.p.A. - Via E. Fermi, 4 - BRINDISI

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce all'uso dei dialchil carbonati come solventi, capaci di ridurre il volume del polistirene espanso e in particolare all'uso dei dialchilcarbonati come solventi in un nuovo metodo per il riciclo del polistirene espanso.

Il polistirene espanso, per le sue proprietà di bassa conducibilità termica e di buona capacità assorbente degli urti, viene utilizzato in gran quantità come materiale di imballaggio di vari prodotti e come materiale di isolamento termico per costruzioni e frigoriferi. I rifiuti provenienti da questi materiali e gli scarti di produzione del polistirene espanso, avendo un peso specifico molto basso, sono molto voluminosi e pertanto il loro trasporto e il successivo smaltimento in discarica sono problematici. D'altra parte anche lo smaltimento per incenerimento di tali rifiuti è problematico perché può interferire nel processo di combustione del forno inceneritore e può inoltre causare la produzione di gas tossici. Infatti, alcune tipologie di polistirene espanso, che contengono additivi

2003A001704



113

antifiamma bromurati, possono originare, per incenerimento, la formazione di diossine polibromurate molto tossiche. Per questi motivi i rifiuti di polistirene espanso dovrebbero essere riciclati, provvedendo ad una prima fase di riduzione del volume, condotta nei siti di produzione o di raccolta dei rifiuti, seguita dalla fase di rigenerazione del polistirene, condotta in un impianto di recupero centralizzato.

I metodi convenzionali di riduzione del volume e di riciclo del polistirene, che prevedono trattamenti termici, non permettono di separare completamente il polistirene dagli altri prodotti presenti nel polistirene espanso ed inoltre hanno il grosso svantaggio di portare alla parziale degradazione ossidativa del polimero, causandone la riduzione della qualità (Kano, Suzuki, *J. Jpn. Pack. Inst.*, 31, 33, 1993; Sasao, Harade *et al.*, *Kagaku Kogyo*, 66, 395 1992).

Un altro metodo di riduzione del volume del polistirene espanso, descritto nell'arte nota, che supera gli svantaggi precedentemente descritti, è quello di disciogliere il polimero in un solvente organico. Solventi organici che disciolgono bene il polistirene sono gli idrocarburi aromatici, come

A

toluene, xileni (U.S. Patent 4,031,039) e solventi alogenati, come cloruro di metilene, percloroetilene (U.S. Patent 5,891,343). Tali solventi hanno lo svantaggio di essere infiammabili o pericolosi per l'uomo e l'ambiente. Per superare tali svantaggi è stato proposto l'utilizzo di solventi come il d-limonene (Noguchi, Miyashita, et al., *Packag. Technol. Sci.* 11, 19-27 (1998), che però ha un forte odore di limone e un basso punto di infiammabilità (47°C); glicol alchil eteri, alcuni dei quali sono nocivi o addirittura tossici, come il dietilene glicole dimetil etere; dialchil esteri di acidi organici, come il dimetil adipato, il dimetil glutarato e il dimetil succinato (U.S. Patent 5,629,352). Se il recupero del polistirene dalla soluzione viene effettuato per evaporazione del solvente, l'utilizzo di solventi altobollenti come d-limonene, glicol dialchil eteri e dialchil esteri di acidi organici ha lo svantaggio di richiedere, nella fase di distillazione del solvente, pressioni di esercizio estremamente basse e l'utilizzo di apparecchiature di distillazione costose, allo scopo di evitare la decomposizione del polistirene. Per risolvere tale problema nel brevetto U.S. 5,629,352 il recupero del polistirene dalla soluzione è

effettuato per precipitazione mediante aggiunta di acqua. Tali metodiche, come pure quelle che prevedono il recupero del polistirene per evaporazione del solvente organico, hanno lo svantaggio di non permettere la separazione dal polistirene della maggior parte degli additivi presenti nel polistirene espanso, come ad esempio gli additivi antifiamma bromurati, che sono solubili in tali solventi organici e insolubili in acqua. Nel brevetto WO 0238659 il polistirene espanso viene ridotto di volume per trattamento con un sistema di solventi costituito da un solvente in grado di disciogliere il polistirene, come ad esempio gli esteri dialchilici di acidi organici, e un non solvente per il polimero, come ad esempio glicole propilenico, etilenico e altri. Tale trattamento non discioglie il polistirene espanso, ma semplicemente lo collassa. Il polistirene collassato in forma di gel viene poi separato ed essiccato. Altre metodologie simili alla precedente, che si differenziano per il sistema di solventi e per il tipo di apparecchiature utilizzate sono presentate nei brevetti WO 0222337, U.S 2002/0120020. Con queste metodiche il polistirene, separato in forma di gel, trattiene impurezze e grosse quantità di solvente, difficili da allontanare nella fase di essiccamento.



113

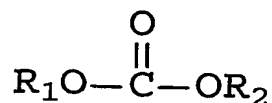
Lo svantaggio comune a tutte queste metodiche è l'impossibilità di ottenere polistirene puro, esente da tutti i componenti estranei normalmente presenti nel polistirene espanso come etichette, altri polimeri, additivi e altri materiali. Nei brevetti EP 0894818 e WO 0214413 il riciclo dei polimeri in generale con separazione da materiali estranei e additivi è ottenuto disciogliendo il materiale polimerico in un opportuno solvente, separando le componenti insolubili e recuperando il polimero desiderato per precipitazione con un non solvente. In tali brevetti non sono riportati esempi di riciclo del polistirene espanso ed inoltre i solventi utilizzati per disciogliere il materiale polimerico sono, nella maggior parte dei casi, infiammabili, tossici o nocivi.

E' stato ora trovato che gli svantaggi dell'arte nota possono essere superati se per il discioglimento del polistirene espanso viene utilizzato come solvente un dialchil carbonato.

In accordo con ciò costituisce oggetto della presente invenzione l'uso di un dialchil carbonato, o di una miscela di dialchil carbonati, di formula generale (I):

---





(I)

dove  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$ , uguali o diversi tra di loro hanno il seguente significato:

- $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  rappresentano radicali alchilici lineari, ramificati o ciclici, contenenti da 1 a 12 atomi di carbonio, preferibilmente radicali lineari o ramificati contenenti da 1 a 8 atomi di carbonio.
  - la somma di atomi di carbonio di  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$  è compresa tra 2 e 15, preferibilmente tra 5 e 10.
- come solventi per il polistirene espanso.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione un procedimento per il riciclo del polistirene espanso, che si basa sull'uso dei dialchil carbonati, di formula (I), come solventi.

In particolare il procedimento dell'invenzione comprende:

- (a) la riduzione di volume del polistirene espanso per dissoluzione con un dialchil carbonato o una miscela di dialchil carbonati di formula (I);
- (b) la rimozione dei componenti insolubili;

(c) la precipitazione selettiva del polistirene con un non solvente o una miscela di non solventi;

(d) la separazione, l'essiccamento e l'estrusione del polistirene precipitato.

I dialchil carbonati preferiti sono quelli che hanno una temperatura di infiammabilità superiore a 55°C, come ad esempio di-n-butil carbonato (temperatura di infiammabilità = 92°C), di-isobutil carbonato (temperatura di infiammabilità = 84°C), di-n-propil carbonato (temperatura di infiammabilità = 62°C).

I dialchil carbonati, il cui uso è oggetto della presente invenzione, sono solventi stabili termicamente e con un profilo tossicologico ed ecotossicologico particolarmente favorevole, che ne permette lo stoccaggio e l'applicazione senza particolari precauzioni. I dialchil carbonati possono essere preparati per transesterificazione del dimetilcarbonato con gli alcoli utilizzando metodi noti, come riportato, ad esempio, in *Chem. Rev.* 96, 951-976 (1996). A sua volta il dimetilcarbonato può essere ottenuto per carbonilazione ossidativa del metanolo, come descritto in EP 460732.

I dialchil carbonati sono ottimi solventi per il polistirene espanso e la loro capacità solvente

diminuisce all'aumentare del numero di atomi di carbonio delle catene alchiliche.

Dialchil carbonati bassobollenti, come il dimetilcarbonato (temperatura di infiammabilità = 17°C) e il metil-etil-carbonato, hanno capacità di disciogliere polistirene espanso simile a quella dei migliori solventi dell'arte nota, come il cloruro di metilene, che è sospetto cancerogeno; l'acetato di etile, che ha una temperatura di infiammabilità inferiore (-4°C); l'acetato di butile, che ha una maggiore tossicità ed ecotossicità; e il toluene, che è nocivo. Dialchil carbonati più altobollenti e con più alta temperatura di infiammabilità (superiore a 55°C), come ad esempio il di-n-propilcarbonato e il di-n-butilcarbonato hanno capacità solvente nei confronti del polistirene superiore a quella dei diesteri alchilici di acidi dicarbossilici, come dimetil succinato e dimetil adipato e simile a quella del limonene e del dietilenglicole dimetiletere, che è tossico.

La dissoluzione del polistirene espanso con dialchil carbonato viene condotta a pressione atmosferica, in una apparecchiatura preferibilmente munita di agitazione, ad una temperatura compresa tra 20°C e 70°C, preferibilmente a temperatura ambiente.



La concentrazione del polistirene nella soluzione è compresa tra il 5% peso e il 50 % peso, preferibilmente nell'intervallo tra il 15% peso e il 40 % peso.

Dalla soluzione del polistirene nel dialchil carbonato o nella miscela di dialchil carbonati vengono separate le componenti insolubili, eventualmente presenti, attraverso i procedimenti convenzionali di separazione solido-liquido, come ad esempio decantazione, filtrazione e centrifugazione.

Il recupero selettivo del polistirene dalla soluzione viene effettuato per trattamento con un solvente, o una miscela di solventi, non acquosi, preferibilmente miscibili con il dialchil carbonato, caratterizzati dall'essere non solventi per il polistirene e buoni solventi degli additivi. In seguito a tale trattamento il polistirene precipita e gli additivi rimangono in soluzione.

Esempi di solventi che possono essere utilizzati per la precipitazione selettiva del polistirene sono: glicoli, come il glicole etilenico e il glicole propilenico; alcoli, come alcole n-butilico e alcole iso-propilico; alchilencarbonati come propilencarbonato, etilencarbonato, butilencarbonato; dialchil carbonati con un numero di atomi di carbonio

1/11

uguale o superiore a 17, come il di-iso-ottil carbonato; esteri alchilici di acidi grassi.

Esempi di additivi che possono essere separati dal polistirene espanso sono gli additivi antifiamma bromurati, come ad esempio esabromociclododecano (HBCE); coadiuvanti degli additivi antifiamma, come ad esempio dicumilperossido (DCP). Tali additivi devono essere rimossi dal polistirene espanso per evitare la formazione di gas tossici, la degradazione e la colorazione del polimero durante la successiva fase di estrusione.

La precipitazione del polistirene viene condotta ad una temperatura compresa tra 10°C e 70°C, preferibilmente nell'intervallo tra 15°C e 60°C, alimentando la soluzione del polistirene al non solvente, mantenuto in agitazione turbolenta.

La quantità di non solvente (o di miscela di non solventi) utilizzata è nel rapporto peso con il dialchil carbonato compreso tra 2:1 e 20:1, preferibilmente nell'intervallo tra 3:1 e 15:1.

L'alimentazione della soluzione di polistirene viene effettuata sul fondo del reattore di precipitazione, al di sotto del sistema di agitazione, con un portata, espressa in g/(ora\*litro di non solvente), compresa nell'intervallo 30-1500,

preferibilmente nell'intervallo 50-800.

L'agitazione turbolenta durante la fase di precipitazione del polistirene permette di ottenere un precipitato finemente suddiviso, evitando la formazione di gel e minimizzando l'inclusione di solvente e di additivi nel precipitato.

Il precipitato di polistirene viene separato mediante un metodo fisico, come la decantazione, la centrifugazione o la filtrazione. Tale operazione è condotta ad una temperatura compresa tra 10°C e 70°C, preferibilmente nell'intervallo tra 15°C e 60°C.

Per ridurre ulteriormente il contenuto di additivi e di solvente (dialchil carbonato) nel precipitato, il solido viene lavato utilizzando un non solvente (o una miscela di non solventi), preferibilmente il non solvente (o la miscela di non solventi) utilizzato nella precipitazione.

Il lavaggio viene eseguito ad una temperatura compresa tra 10°C e 80°C, preferibilmente nell'intervallo tra 15°C e 70°C, versando il solvente (o la miscela di non solventi) sul filtro contenente il solido; oppure sospendendo il solido nel non solvente (o nella miscela di non solventi), lasciando la sospensione in agitazione, ad esempio per un tempo compreso tra 0.1 e 24 ore e separando il solido per

1

decantazione, centrifugazione o filtrazione; oppure con un'estrazione in continuo utilizzando un estrattore, ad esempio tipo Soxhlet. La quantità di non solvente (o di miscela di non solventi) utilizzato per il lavaggio è compresa tra 1 litro e 30 litri per Kg di prodotto solido, preferibilmente nell'intervallo tra 3 litri e 20 litri per Kg di prodotto solido.

Il polimero viene essiccato ad una temperatura compresa tra 50°C e 180°C, preferibilmente nell'intervallo tra 80°C e 150°C, e ad una pressione compresa tra 760 mm Hg e 1 mm Hg, preferibilmente nell'intervallo tra 500 mm Hg e 10 mm Hg.

Il polimero essiccato viene estruso con estrusori di uso comune.

Per la separazione e il recupero del solvente (dialchil carbonato), del non solvente e degli additivi, il liquido proveniente dalla filtrazione del polistirene e il liquido di lavaggio vengono sottoposti a distillazione mediante tecniche convenzionali. Gli additivi, che rimangono come fondo di distillazione, possono essere recuperati.

Il metodo descritto permette il recupero del polistirene senza alterazione delle sue proprietà, in quanto rende possibile la separazione dal polimero



degli additivi indesiderati.

Gli esempi sotto riportati sono a scopo illustrativo e non limitativo della presente invenzione.

#### **Esempi 1-18**

In questo esempio è stata valutata la capacità di solubilizzazione del polistirene espanso da parte di differenti dialchil carbonati. Tale capacità solvente è stata comparata con quella di solventi il cui uso è riportato nell'arte nota.

Un cubo di polistirene espanso di volume pari a 125 cm<sup>3</sup> (lunghezza = 5 cm, larghezza = 5cm, profondità = 5 cm) viene immerso in un bicchiere contenente 20 ml di solvente, a temperatura ambiente, e viene misurato il tempo necessario affinché il polistirene sia completamente disciolto. I risultati di tali prove sono riportati in tabella 1.

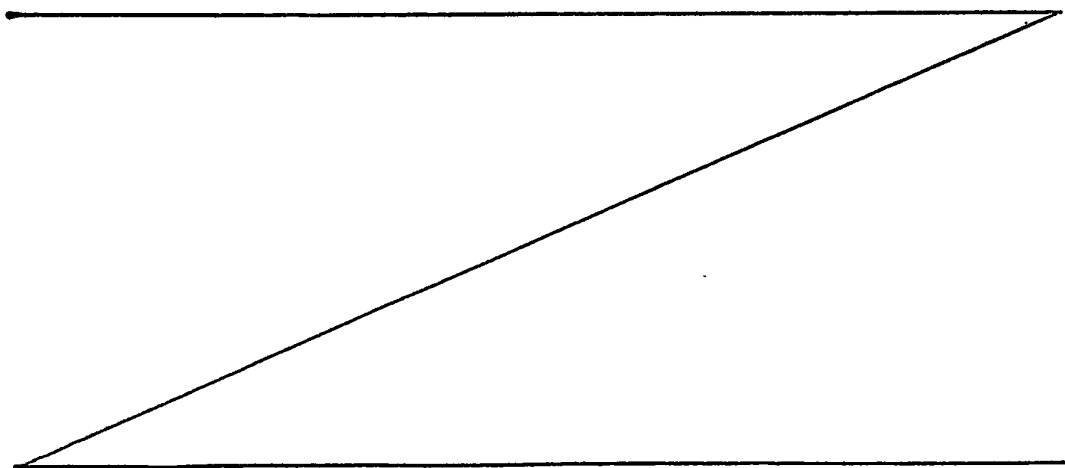




Tabella 1

Esempio	solvente	Tempo (secondi) di solubilizzazione
Esempio 1	di-metil carbonato	45
Esempio 2	metil-etil carbonato	65
Esempio 3	di-etil carbonato	110
Esempio 4	metil-isopropil carbonato	115
Esempio 5	metil-iso-butil carbonato	140
Esempio 6	di-n-propil carbonato	180
Esempio 7	metil-iso-amil carbonato	190
Esempio 8	di-n-butil carbonato	290
Esempio 9	di- iso-amil carbonato	1200
Esempio 10	butil-iso-ottil carbonato	1980
Esempio 11 comparativo	metilene cloruro	30
Esempio 12 comparativo	acetato di etile	35
Esempio 13 comparativo	toluene	45
Esempio 14 comparativo	acetato di butile	60
Esempio 15 comparativo	dietilenglicole dimetiletere	165
Esempio 16 comparativo	limonene	290
Esempio 17 comparativo	dimetil succinato	440
Esempio 18 comparativo	dimetil adipato	580

Come mostrato chiaramente in tabella 1 i dialchil carbonati (esempi 1-10) hanno in generale una buona capacità di disciogliere il polistirene espanso. Tale capacità diminuisce, nella serie dei dialchil carbonati, all'aumentare del numero di atomi di carbonio delle catene alchiliche. Dialchil carbonati bassobollenti, come ad esempio il dimetilcarbonato (esempio 1) (temperatura di infiammabilità = 17°C) e

il metil-etil carbonato (esempio 2) hanno capacità di disciogliere il polistirene simile a quella dei migliori solventi dell'arte nota, come il cloruro di metilene (esempio 11 comparativo), che è sospetto cancerogeno; l'acetato di etile (esempio 12 comparativo), che ha una temperatura di infiammabilità inferiore (-4°C); l'acetato di butile (esempio 14 comparativo), che ha una maggiore tossicità ed ecotossicità; il toluene (esempio 13 comparativo), che è nocivo. Dialchil carbonati più altobollenti e con più alta temperatura di infiammabilità (superiore a 55°C), come ad esempio il di-n-propilcarbonato (esempio 6) e il dibutilcarbonato (esempio 8) hanno capacità solvente nei confronti del polistirene superiore a quella dei diesteri alchilici di acidi dicarbossilici, come dimetil succinato (esempio 17 comparativo) e dimetil adipato (esempio 18 comparativo), e simile a quella del limonene (esempio 16 comparativo) e del dietilenglicole dimetiletere (esempio 15 comparativo), che è tossico.

#### **Esempio 19**

##### **Preparazione della soluzione di polistirene**

In un recipiente di vetro del volume di 0.5 litri, munito di agitatore a pale, di termometro, di scarico

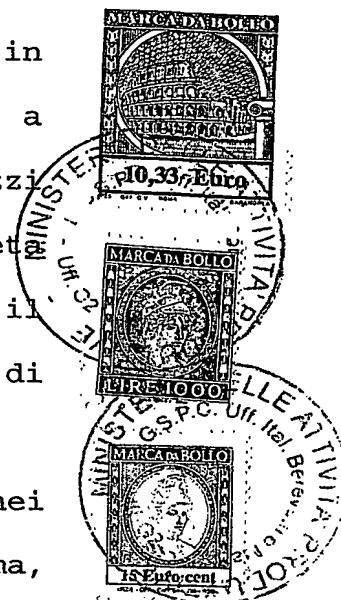
di fondo e di un ingresso per l'aggiunta di materiale, vengono introdotti 210 g di di-n-butilcarbonato. Al di-n-butilcarbonato, mantenuto in agitazione a temperatura ambiente, si aggiungono, a porzioni, 90 g di polistirene espanso ridotto a pezzi e si lascia in agitazione fino a completa dissoluzione. La soluzione ottenuta, contenente il 30% peso di polistirene, viene filtrata allo scopo di eliminare sostanze estranee insolubili.

Il polistirene espanso utilizzato in questo e nei successivi esempi è del tipo antifiamma, caratterizzato da un peso molecolare medio ponderale pari a 188000, da un contenuto di bromo pari allo 0.51% in peso e da un contenuto di dicumilperossido pari allo 0.16% in peso.

#### **Esempio 20**

##### **Precipitazione e recupero del polistirene**

L'apparecchiatura utilizzata per la precipitazione del polistirene è costituita da un reattore di vetro incamiciato, del volume di 1 litro, munito di condensatore ad acqua, di termometro, di scarico di fondo, di agitatore-omogeneizzatore Ultra-Turrax e di pescante di alimentazione, di dimensioni e di forma tali che la soluzione di polistirene venga alimentata sotto al sistema di agitazione.



11

Nel reattore precedentemente descritto si introducono 350 g di n-butanolo, che vengono mantenuti ad una temperatura di circa 25°C per circolazione di acqua di rete nella camicia del reattore. Si avvia l'agitazione (4000 giri/minuto) e si alimentano dal pescante, mediante una pompa ad ingranaggi, 50 g della soluzione di polistirene (30% peso in di-n-butilcarbonato), preparata nell'esempio 19, con una portata di 100 g/ora.

Durante questa fase si ha la precipitazione del polistirene. Terminata l'alimentazione della soluzione di polimero, il solido formatosi viene filtrato. Il liquido filtrato, del peso di 381 g, ha la seguente composizione:

8.4% peso di di-n-butilcarbonato, 91.6% peso di butanolo, 98 mg/Kg di bromo e 55 mg/Kg di dicumilperossido.

Il solido sul filtro viene lavato, a temperatura ambiente, con 100 g di butanolo. Il liquido di lavaggio, del peso di 102.2 g ha la seguente composizione:

1.65% peso di dibutilcarbonato, 98.35% peso di butanolo, 98 mg/Kg di bromo e 9.8 mg/Kg di dicumilperossido.

Il liquido di filtrazione e il liquido di lavaggio

113  
vengono distillati allo scopo di recuperare il butanolo e il dibutilcarbonato. Il bromo e il dicumilperossido rimangono nel fondo di distillazione.

Il solido sul filtro, del peso di 16.7 g ha la seguente composizione:

89% peso polistirene, 3% peso di butanolo, 7.8% peso di dibutilcarbonato, 0.18% peso di bromo e 0.012% peso di dicumilperossido.

Il solido, dopo essiccamento in stufa per un periodo di 8 ore alla temperatura di 140°C e alla pressione di circa 50 mmHg, ha un peso di 14.9 g e la seguente composizione:

99.8 % peso di polistirene, 0.02% peso di dibutilcarbonato, 0,2% peso di bromo e 0.013% peso di dicumilperossido.

I contenuti di bromo e di dicumilperossido nel polistirene recuperato sono stati ridotti rispettivamente del 61% e del 92% rispetto al polistirene espanso di partenza.

Il polistirene recuperato è bianco e ha un peso molecolare medio ponderale, determinato mediante GPC, uguale a quello del polistirene di partenza.

#### **Esempio 21**

Nel reattore descritto nell'esempio 3 si introducono

113

350 g di n-butanolo, che vengono mantenuti ad una temperatura di circa 55°C per circolazione nella camicia del reattore di glicole etilenico, riscaldato da un bagno termostatico. Si avvia l'agitazione (4000 giri/minuto) e si alimentano dal pescante, mediante una pompa ad ingranaggi, 50 g della soluzione di polistirene (30% peso in di-n-butilcarbonato), preparata nell'esempio 19, con una portata di 100 g/ora.

Durante questa fase si ha la precipitazione del polistirene. Terminata l'alimentazione della soluzione di polimero, si lascia decantare il solido formatosi e si separa il liquido per aspirazione con una pompa a membrana da vuoto, attraverso un tubo flessibile di teflon, munito all'estremità di un setto filtrante. Il liquido separato, del peso di 347.4 g, ha la seguente composizione:

7.2% peso di di-n-butilcarbonato, 92.8% peso di butanolo, 127 mg/Kg di bromo e 52 mg/Kg di dicumilperossido.

Il solido, rimasto nel reattore, del peso di 52.5 g, ha la seguente composizione:

28.4% peso polistirene, 52.2% peso di butanolo, 19.4% peso di dibutilcarbonato, 625 mg/Kg di bromo e 115 mg/Kg di dicumilperossido.

13

Il solido viene lavato nel reattore sospendendolo in 200 g di n-butanolo e lasciando la sospensione in agitazione (4000 giri/minuto), a temperatura ambiente, per un periodo di 45 minuti. Terminata l'operazione di lavaggio il solido viene filtrato. Il liquido di lavaggio, del peso di 234 g, ha la seguente composizione:

3.8% peso di dibutilcarbonato, 96.2% peso di butanolo, 85 mg/Kg di bromo e 23 mg/Kg di dicumilperossido.

Il liquido di filtrazione e il liquido di lavaggio vengono distillati allo scopo di recuperare butanolo e dibutilcarbonato. Il bromo e il dicumilperossido rimangono nel fondo di distillazione.

Il solido sul filtro, del peso di 18.5 g, ha la seguente composizione:

80.5% peso polistirene, 12.4% peso di butanolo, 7% peso di dibutilcarbonato, 690 mg/Kg di bromo e 42 mg/Kg di dicumilperossido.

Il solido, dopo essiccamento in stufa per un periodo di 2 ore alla temperatura di 140°C e alla pressione di circa 50 mmHg, ha un peso di 15 g e la seguente composizione:

99.75 % peso di polistirene, 0.1% peso di dibutilcarbonato, 0.04% peso di butanolo, 860 mg/Kg



di bromo e 51 mg/Kg di dicumilperossido.

I contenuti di bromo e di dicumilperossido nel polistirene recuperato sono stati ridotti rispettivamente del 83.2% e del 96.8% rispetto al polistirene espanso di partenza.

Il polistirene recuperato è bianco e ha un peso molecolare medio ponderale, determinato mediante GPC, uguale a quello del polistirene di partenza.

#### **Esempio 22**

Nel reattore descritto nell'esempio 3 si introducono 210 g di n-butanolo e 210 g di propilencarbonato, che vengono mantenuti ad una temperatura di circa 25°C per circolazione nella camicia del reattore di acqua di rete. Si avvia l'agitazione (4000 giri/minuto) e si alimentano dal pescante, mediante una pompa ad ingranaggi, 70 g della soluzione di polistirene (30% peso in di-n-butilcarbonato), preparata nell'esempio 19, con una portata di 100 g/ora.

Durante questa fase si ha la precipitazione del polistirene. Terminata l'alimentazione della soluzione di polimero, si lascia decantare il solido formatosi e si separa il liquido per aspirazione con una pompa a membrana da vuoto, attraverso un tubo flessibile di teflon, munito all'estremità di un setto filtrante. Il liquido separato, del peso di



B

430.4 g, ha la seguente composizione:

10.2% peso di di-n-butilcarbonato, 45.2% peso di butanolo, 44.6% peso di propilencarbonato 216 mg/Kg di bromo e 69 mg/Kg di dicumilperossido.

Il solido, rimasto nel reattore, del peso di 59.6 g, ha la seguente composizione:

35% peso polistirene, 25.7% peso di butanolo, 30.3% peso di propilencarbonato, 8.9% peso di dibutilcarbonato, 230 mg/Kg di bromo e 70 mg/Kg di dicumilperossido.

Il solido viene lavato nel reattore sospendendolo in 200 g di n-butanolo e lasciando la sospensione in agitazione (4000 giri/minuto), a temperatura ambiente, per un periodo di 45 minuti. Terminata l'operazione di lavaggio il solido viene filtrato. Il liquido di lavaggio, del peso di 233.6 g, ha la seguente composizione:

2.1% peso di dibutilcarbonato, 91% peso di butanolo, 6.9% peso di propilencarbonato, 34 mg/Kg di bromo e 15 mg/Kg di dicumilperossido.

Il liquido di filtrazione e il liquido di lavaggio vengono distillati allo scopo di recuperare butanolo e dibutilcarbonato. Il bromo e il dicumilperossido rimangono nel fondo di distillazione.

Il solido sul filtro, del peso di 26 g, ha la

seguente composizione:

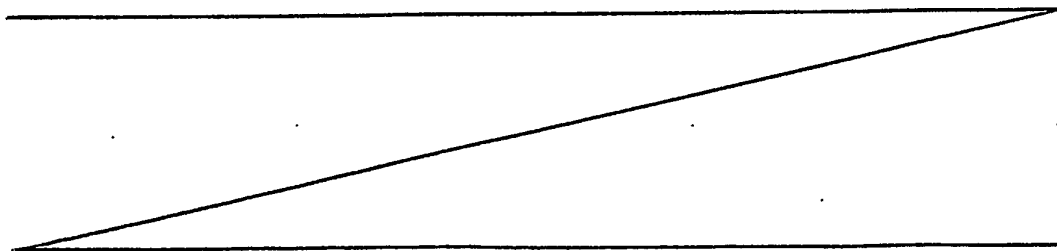
80.2% peso polistirene, 10.7% peso di butanolo, 7.3% peso di propilencarbonato, 1.8% peso di dibutilcarbonato, 240 mg/Kg di bromo e 22 mg/Kg di dicumilperossido.

Il solido, dopo essiccamento in stufa per un periodo di 2 ore alla temperatura di 140°C e alla pressione di circa 50 mmHg, ha un peso di 20.9 g e la seguente composizione:

99.85 % peso di polistirene, 0.05% peso di dibutilcarbonato, 0.04% peso di propilencarbonato 0.01% peso di butanolo, 290 mg/Kg di bromo e 28 mg/Kg di dicumilperossido.

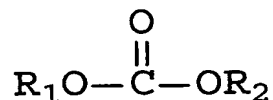
I contenuti di bromo e di dicumilperossido nel polistirene recuperato sono stati ridotti rispettivamente del 94.1% e del 98.3% rispetto al polistirene espanso di partenza.

Il polistirene recuperato ha un peso molecolare medio ponderale, determinato mediante GPC, uguale a quello del polistirene di partenza.



## RIVENDICAZIONI

1. Uso di un dialchil carbonato, o di una miscela di dialchil carbonati, di formula generale (I):



(I)

dove  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$ , uguali o diversi tra di loro hanno il seguente significato:

- $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  rappresentano radicali alchilici lineari, ramificati o ciclici, contenenti da 1 a 12 atomi di carbonio e la somma degli atomi di carbonio di  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$  è compresa tra 2 e 15, come solventi per il polistirene espanso.
2. Uso di un dialchil carbonato o di una miscela di dialchil carbonati secondo la rivendicazione 1, in cui:
- $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  rappresentano radicali alchilici lineari o ramificati contenenti da 1 a 8 atomi di carbonio e la somma degli atomi di carbonio di  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$  è compresa tra 5 e 10;
3. Uso di un dialchil carbonato, o di una miscela di dialchil carbonati, secondo la rivendicazione



- 11
- 2, in cui i dialchil carbonati sono selezionati tra quelli aventi una temperatura di infiammabilità superiore a 55°C;
4. Uso di un dialchil carbonato, o di una miscela di dialchil carbonati, secondo la rivendicazione 3, in cui i dialchil carbonati sono selezionati nel gruppo costituito da di-n-butil carbonato, di-isobutil carbonato, di-n-propil carbonato;
5. Procedimento per il riciclo del polistirene espanso comprendente:
- (a) la riduzione di volume del polistirene espanso per dissoluzione con un dialchil carbonato o una miscela di dialchil carbonati di formula (I);
  - (b) la rimozione dei componenti insolubili;
  - (c) la precipitazione selettiva del polistirene con un non solvente o una miscela di non solventi per il polistirene;
  - (d) la separazione, l'essiccamento e l'estrusione del polistirene precipitato;
6. Procedimento per il riciclo del polistirene espanso secondo la rivendicazione 5 in cui nello stadio (a) la concentrazione del polistirene nella soluzione è compresa tra il 5% peso e il

- 50 % peso e la dissoluzione del polistirene espanso con dialchil carbonato viene condotta a pressione atmosferica, ad una temperatura compresa tra 20°C e 70°C.
7. Procedimento per il riciclo del polistirene espanso secondo la rivendicazione 6 in cui la concentrazione del polistirene nella soluzione è compresa tra il 15% peso e il 40 % peso.
  8. Procedimento per il riciclo del polistirene espanso secondo la rivendicazione 6 in cui la dissoluzione del polistirene espanso con dialchil carbonato viene condotta in una apparecchiatura munita di agitazione e a temperatura ambiente.
  9. Procedimento per il riciclo del polistirene espanso secondo la rivendicazione 5 in cui la precipitazione selettiva del polistirene nello stadio (c) viene effettuata alimentando sul fondo del reattore di precipitazione, sotto al sistema di agitazione, la soluzione del polistirene al non solvente, o alla miscela di non solventi, mantenuti in agitazione turbolenta.
  10. Procedimento per il riciclo del polistirene espanso secondo la rivendicazione 5 in cui la

precipitazione selettiva del polistirene nello stadio (c) viene effettuata con un non solvente scelto nel gruppo costituito da glicoli, alcoli, alchilen carbonati, dialchil carbonati con un numero di atomi di carbonio uguale o superiore a 17, esteri alchilici di acidi grassi.

11. Procedimento per il riciclo del polistirene espanso secondo la rivendicazione 5 in cui la quantità di non solvente o di miscela di non solventi, utilizzata per la precipitazione selettiva del polistirene espanso nello stadio (c) è nel rapporto peso con il dialchil carbonato compreso tra 2:1 e 20:1.
12. Procedimento per il riciclo del polistirene espanso secondo la rivendicazione 11 in cui la quantità di non solvente o di miscela di non solventi utilizzata è nel rapporto peso con il dialchil carbonato compreso tra 3:1 e 15:1.
13. Procedimento per il riciclo del polistirene espanso secondo la rivendicazione 5, in cui la precipitazione selettiva del polistirene nello stadio (c) viene effettuata ad una temperatura compresa tra 10°C e 70°C.
14. Procedimento per il riciclo del polistirene

- espanso secondo la rivendicazione 13, in cui la precipitazione selettiva viene effettuata ad una temperatura compresa tra 15°C e 60°C.
15. Procedimento per il riciclo del polistirene espanso secondo la rivendicazione 9 in cui la precipitazione selettiva del polistirene viene effettuata alimentando sul fondo del reattore di precipitazione la soluzione del polistirene al non solvente con un portata, espressa in g/(ora\*litro di non solvente), compresa nell'intervallo 30-1500.
16. Procedimento per il riciclo del polistirene espanso secondo la rivendicazione 15 in cui la soluzione del polistirene al non solvente viene alimentata con un portata, espressa in g/(ora\*litro di non solvente), compresa nell'intervallo 50-800.
17. Procedimento per il riciclo del polistirene espanso secondo la rivendicazione 5 in cui la separazione del polistirene precipitato nella fase (d) avviene per filtrazione, decantazione, centrifugazione, a una temperatura compresa tra 10°C e 70°C.
18. Procedimento per il riciclo del polistirene espanso secondo la rivendicazione 17 in cui la



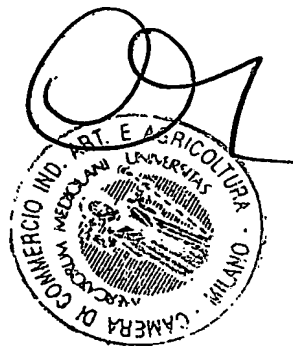
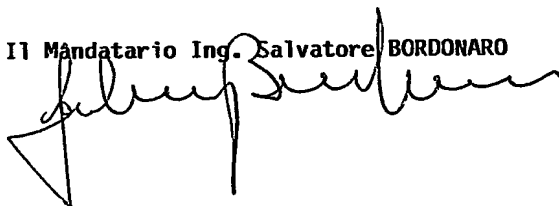
separazione del polistirene precipitato viene effettuata a una temperatura compresa nell'intervallo tra 15°C e 60°C.

19. Procedimento per il riciclo del polistirene espanso secondo la rivendicazione 5 in cui l'essiccamento del polistirene precipitato nella fase (d) viene effettuato ad una temperatura comprese tra 50°C e 180°C e ad una pressione compresa tra 760 mm Hg e 1 mm Hg.
20. Procedimento per il riciclo del polistirene espanso secondo la rivendicazione 19 in cui l'essiccamento viene effettuato ad una temperatura compresa tra 80°C e 150°C, e ad una pressione compresa tra 500 mmHg e 10 mm Hg.

Milano, 04 SET. 2003

GZ

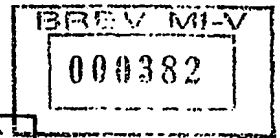
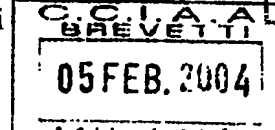
Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO





AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO  
E DELL'ARTIGIANATO

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi  
ROMA



La Società POLIMERI EUROPA S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in  
BRINDISI, Via E. Fermi, 4, rappresentata dai sottoscritti mandatarî Ing. Salva-  
tore BORDONARO, Ing. Giambattista CAVALIERE, Dott. P. CIONI (con  
firma libera e disgiunta) ed elettivamente domiciliata in San Donato Milanese  
(MI), presso EniTecnologie S.p.A., titolare della domanda di brevetto italiano  
no. MI2003A 001704 depositata a Milano il 04/09/2003 dal titolo:  
"USO DI DIALCHIL CARBONATI COME SOLVENTI PER IL POLISTI-  
RENE ESPANSO"

chiede

che alla detta domanda venga apportata la seguente modifica e correzione for-  
male:

- Pag. 4, riga 3, sostituire "(U.S Patent 5,891,343)" con "(U.S. Patent 5,891,403);
- Si allega: N. 1 testo ex novo.

Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO

05 FEB. 2004

